Die Verdrängung von Alkohol- und Aldehydgruppen durch Diazokomponenten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Fritz Zipplies

aus Böffingen OA. Freudenstadt

1939

Buchdruckerei Bölzle, Tübingen, Marktgasse 10

Dekan: Prof. Dr. E. Hennig

Berichterstatter: Prof. Dr. P. W. Neber

Zum Druck genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Tübingen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. P. W. Neber, auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, danke ich aufs herzlichste für die vielseitige Förderung und liebenswürdige Unterstützung, die er mir während der Ausführung nachstehender Abhandlung zuteil werden ließ.

Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstand des Chemischen Instituts, Herrn Hofrat Professor Dr. W. Schlenk, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen herzlichst zu danken.

Theoretischer Teil.

Bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Phenol tritt die Diazokomponente in die p-Stellung. Ist diese besetzt, wie beim p-Kresol, so wird die o-Stellung substituiert. Die Diazotierung von o-Oxyverbindungen des Benzols (o-Kresol, o-Oxy-benzylalkohol) führt, wie nicht anders zu erwarten, zur Substitution in para Stellung zum Hydroxyl.

Dagegen läßt sich, wie die Italiener E. Puxeddu und E. Maccioni[1]) zeigten, bei der Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf die p-Kresol-o-carbonsäure, obwohl noch eine o-Stellung unbesetzt ist, der Ersatz der Carboxylgruppe durch den Phenylazorest erzwingen.

Ähnliche Beobachtungen liegen auch in der β-Naphtolreihe vor. So lassen sich bei Kupplungsversuchen von in 1-Stellung substituierten 2-Naphtolen (W. Specht und K. Winter[2]), L. Fieser und W. Lothrop[3])) wie 2-Oxy-naphtalin-carbonsäure-1, 2-Oxy-1-chlornaphtalin, 2-Oxy-naphtalin-sulfosäure-1, (H. Th. Bucherer[4])) die betreffenden Substituenten in 1-Stellung glatt abspalten unter Bildung desselben Azofarbstoffs, wie er aus β-Naphtol und Phenyldiazoniumchlorid direkt erhalten wird.

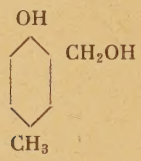
Daß aber auch aus primären Alkoholen auf die gleiche Art und Weise die Alkoholgruppe verdrängt wird, zeigt die Arbeit von P. W. Neber und P. Kubitzky[5]) über die Rolle des Formaldehyds in der Naphtol-AS-Färberei. Dort wurde bewiesen, daß der Formaldehyd an das Naphtol-AS sich addiert unter Bildung eines primären Alkohols, dessen Methylolgruppe in secundärer Reaktion durch die Diazokomponente verdrängt wird.

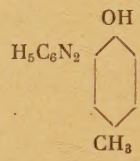
Daß eine derartige Beobachtung bis jetzt nie in der Benzolreihe gemacht wurde, liegt nicht etwa darin begründet, daß dort die Verdrängung der Alkoholgruppe aus einem primären Alkohol unmöglich ist, sondern einzig und allein an der Tatsache, daß

[1]) C 1907, 404
[2]) C 1929, 243
[3]) C 1936, 3299
[4]) B 42, 47 (1909)
[5]) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1937

niemand bis jetzt einen geeigneten Oxybenzylalkohol auf sein Verhalten gegenüber einem Diazoniumsalz geprüft hat. Beim o- oder p-Oxybenzylalkohol hat das Diazoniumsalz immer noch eine zur Hydroxylgruppe o- bzw. p-ständige Stelle zum Kuppeln frei.

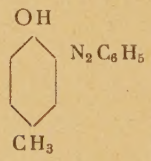
Wählt man aber einen Mono- oder Di-Alkohol von geeigneter Konstitution, so läßt sich zeigen, daß auch hier der Ersatz der Alkoholgruppe durch den Diazorest durchaus möglich ist. So führt die Kupplung von Phenyldiazoniumchlorid mit 4 Methyl- 2-(oxy-methyl)-phenol I zu dem bereits bekannten Farbstoff II.

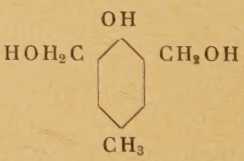
I 

II 

Gleichzeitig aber verdrängt die Diazokomponente den Formaldehyd des Methylols und führt zur Bildung des ebenfalls bekannten Monoazofarbstoffs III.

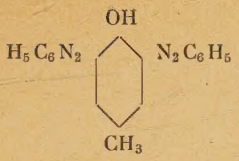
Bei der Umsetzung von Phenyldiazoniumchlorid mit 2,6-Dimethylol-p-kresol IV erhält man unter Ersatz einer Methylolgruppe den Farbstoff II.

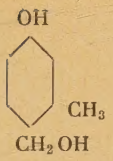
III 

IV 

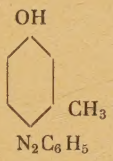
Auch die Einwirkung von zwei Mol Phenyldiazoniumchlorid auf den Di-Alkohol erzwingt zunächst die Abspaltung beider Alkoholgruppen nicht. Das liegt aber einzig und allein an der Schwerlöslichkeit des zuerst gebildeten Monoazofarbstoffs, der sich sofort aus dem Reaktionsgemisch ausscheidet. Kuppelt man nämlich den fertigen Monoazofarbstoff II unter Zusatz von viel Alkohol, um ihn in Lösung zu halten, so wird jetzt auch die zweite Methylolgruppe verdrängt und man erhält in quantitativer Ausbeute das Bis-benzolazo-p-kresol V.

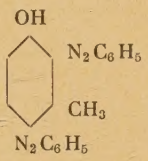
Zu ähnlichen Ergebnissen führt die Umsetzung eines Diazoniumsalzes mit 3-Methyl-4-(oxy-methyl)-phenol VI.

V 

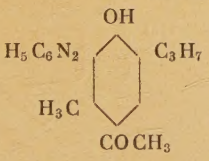
VI 

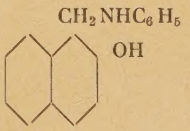
Auch hier erhält man unter Verdrängung des Methylolrestes den bereits bekannten Farbstoff Benzolazo-m-kresol VII. Doch bildet sich daneben durch gleichzeitigen Angriff des Diazoniumchlorids an einer der beiden ortho-Stellungen der ebenfalls schon bekannte Disazofarbstoff VIII. Bei Anwendung von zwei Mol Diazoniumsalz verläuft die Bildung des Disazofarbstoffs in quantitativer Weise.

VII 

VIII 

Versuche, eine Alkylgruppe durch den Diazorest zu verdrängen, sind mit negativem Erfolg wiederholt [6]) gemacht worden. Auch wir haben uns vergebens bemüht, aus dem Azofarbstoff (V) oder dem Farbstoff aus Thymyl-methyl-keton (IX) durch weitere Einwirkung von Diazoniumverbindungen einen Alkylrest zu eliminieren. Es färben sich die alkoholischen Lösungen der Farbstoffe bei Zugabe von Phenyldiazoniumchlorid zwar intensiver rot, allein die Ausgangsfarbstoffe lösen sich ungeheuer schwer auch bei Zugabe von viel Alkohol, sodaß man in allzu großer Verdünnung zu arbeiten gezwungen ist. Und diese Tatsache ist wahrscheinlich für den Mißerfolg verantwortlich zu machen. Denn ganz unmöglich ist ja die Verdrängung einer allerdings substituierten Alkylgruppe nicht, wie das bereits Möhlau und Strohbach [7]) beim Methylen- bis-2-naphtol (aus Formaldehyd und Naphtolnatrium) gezeigt haben, das sie in Phenylazo-2-naphtol überführten.

IX 

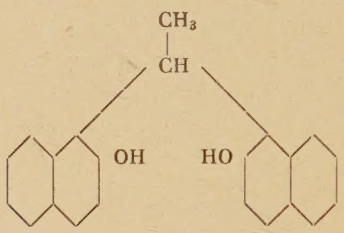
X 

[6]) vergl. M. 50, 316 (1928)
[7]) B. 33, 805 (1900)

Und wir konnten zeigen, daß durch Phenyldiazoniumchlorid aus dem 1-(Anilinomethyl)-2-naphtol X der substituierte Methyl-Rest durch die Diazokomponente spielend zu ersetzen ist.

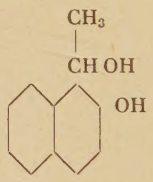
Sodann interessierte uns in diesem Zusammenhang das nächst höhere Homologe des Methylen-bis-2-naphtols, nämlich die entsprechende Aethylidenverbindung XI,

XI



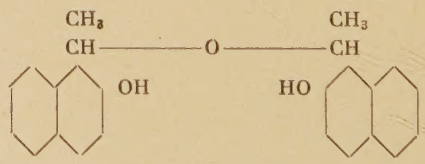
die wir erhielten bei der Einwirkung von Paraldehyd auf eine alkoholische Lösung von β-Naphtol bei Gegenwart ganz geringer

XII

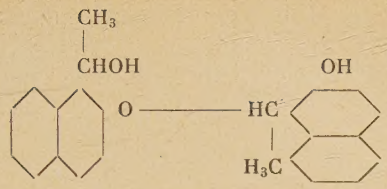


Mengen conc. Schwefelsäure. Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist aber nicht die Substanz XI, sondern eine Verbindung, die aus 2 Mol des zunächst gebildeten Methylols XII durch Wasserabspaltung entsteht, und der wir die Formel XIII, bzw. XIV zuerkennen möchten.

XIII

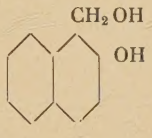


Ohne weitere Untersuchung kann zunächst keine der verschiedenen Formulierungen als besonders bevorzugt gelten.

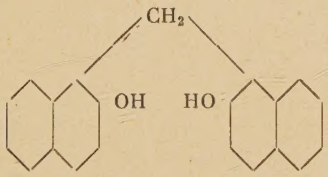
XVI 

Von diesen beiden Substanzen XI und XIII (bzw. XIV) läßt sich XI nur sehr schwer, dagegen die letztere leicht durch Phenyldiazoniumchlorid spalten und führt zum Farbstoff Phenylazo-2-naphtol.

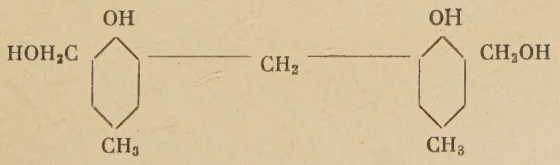
Wie P. W. Neber und P. Kubitzky[8]) gezeigt haben, läßt sich aus dem Methylol XV der Formaldehyd spielend leicht durch die Diazokomponente ersetzen, während die Sprengung der Methylenbrücke bei XVI zwar auch durch Phenyldiazoniumchlorid gelingt, aber etwas schwieriger.

XV 

Es schien uns ganz interessant, diesen graduellen Unterschied der Haftfestigkeit einer Methylol- bzw. Methylen-Gruppe an ein

XVI 

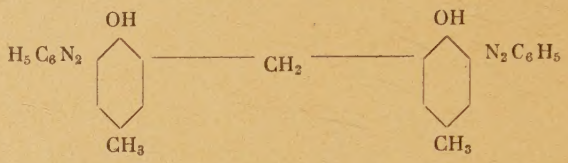
und derselben Substanz, bei der beide Gruppen in Konkurrenz miteinander stehen, zu untersuchen. Ausgehend vom Dialkohol IV gelangten wir zur Methylenverbindung XVII, bei der durch die Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid nur die beiden Me-

XVII 

[8]) l. c.

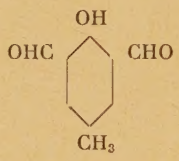
thylolgruppen zunächst durch den Diazorest ersetzt wurden, während die Methylenbrücke vollkommen intakt blieb, eine Umsetzung, die zum Farbstoff XVIII führte.

XVIII

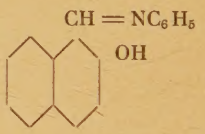


Zum Schluß konnten wir noch zeigen, daß auch eine Aldehydgruppe leicht durch die Diazokomponente zu verdrängen ist: Zwar schlugen die ersten Versuche fehl, da wir als Untersuchungsmaterial den aus dem Dialkohol IV durch Oxydation erhaltenen Dialdehyd XIX verwendeten. Seine Alkaliverbindung ist kolossal schwer löslich und deshalb für unsere Versuche sehr wenig ge-

XIX

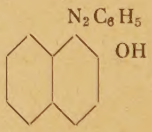


XX



eignet. Aber sowohl aus dem 2-Oxy-naphtaldehyd-1 als auch aus der zugehörigen Schiff'schen Base XX läßt sich durch Phenyldiazoniumchlorid die Aldehydgruppe entfernen und man erhält den Farbstoff XXI.

XXI



Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf 4-Methyl-2-(oxy-methyl)-phenol. I.

2,8 g des Alkohols (aus p-Kresol und Formaldehyd, B 27, 2411 [1894]) werden bei 50° in einer Lösung von 1 g NaOH in 100 g Wasser gelöst, dann eine Lösung von 2,7 g trockenem Na_2CO_3 in 100 g Wasser zugegeben und auf 0° abgekühlt. Die Diazoniumsalzlösung aus 1,8 g Anilin, 25 ccm Wasser, 5 g conc. Salzsäure und 1,4 g $NaNO_2$ in 15 g Wasser. Wenn alles Nitrit eingetragen ist, läßt man die Diazoniumsalzlösung noch ½ Stunde stehen und gibt sie dann unter Rühren zur Lösung des Alkohols. Der Farbstoff scheidet sich sofort aus. Nach 10 Min. Rühren wird abgesaugt, gewaschen und gut getrocknet. Ausbeute ca. 4 g. Durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Benzol, und weiteres Umkristallisieren aus Alkohol erhält man rote Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 119°, deren Stickstoffbestimmung für den Monoazofarbstoff II spricht.

0,1210 g Subst.: 12,9 ccm N (trocken) (23°, 732 mm)
$C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242,1) Ber. N 11,57
Gef. N 11,84

Als Schmelzpunkt wird in der Literatur 118° angegeben.

Beim Einengen der benzolischen Lösung erhält man einen zweiten Farbstoff III, der in rotbraunen, glänzenden Blättchen kristallisiert. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert.

0,1160 g Subst.: 13,70 ccm N (trocken) (22°, 733 mm)
$C_{13}H_{12}ON_2$ (212,1) Ber. N 13,21
Gef. N 13,18. Schmp. 108°.

Einwirkung von einem Mol Phenyldiazoniumchlorid auf 2,6-Dimethylol-p-kresol. IV.

Der Dialkohol IV wurde hergestellt aus p-Kresol und 2 Mol Formaldehyd. (B 42, 2541 [1909]). Die Diazotierung geschieht unter

denselben Bedingungen wie voranstehend durchgeführt. Verwendete Mengen: 7 g Dialkohol, 2 g NaOH in 200 g Wasser, 5,4 g trockenes Na_2CO_3 in 200 ccm Wasser. Diazoniumsalzlösung aus 3,6 g Anilin, 50 ccm Wasser, 10 g HCl conc. und 2,8 g $NaNO_2$ in 30 ccm Wasser. Ausbeute an Rohprodukt: 9,8 g. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man rote Kristallnadeln vom Schmp. 118—119°, die beim Mischschmelzpunkt mit Farbstoff II keine Depression ergaben.

Einwirkung von zwei Mol Phenyldiazoniumchlorid auf 2,6-Dimethylol-p-kresol. IV.

Die Diazotierung geschieht nach obiger Vorschrift unter Verwendung der doppelten Menge Phenyldiazoniumchlorid. Man erhält in guter Ausbeute einen rotbraunen Farbstoff, welcher sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol nach Schmp. und Mischschmelzpunkt mit dem voranstehenden Azofarbstoff II als identisch erwies.

Umsetzung von Phenyldiazoniumchlorid mit Farbstoff II.

4,8 g feinst gepulverter Azofarbstoff werden mit 65 ccm Alkohol angeteigt und eine 70° warme Lösung von 1 g NaOH in 100 ccm Wasser zugegeben. Dazu kommt eine kalte Lösung von 2,7 g trockenem Na_2CO_3 in 100 ccm Wasser und nochmal 100 ccm Alkohol, um den Farbstoff in Lösung zu halten. Die Diazoniumsalzlösung wird bereitet aus 1,8 g Anilin, 25 ccm Wasser, 5 g HCl conc. und 1,4 g $NaNO_2$ in 15 ccm Wasser. Nach ½stündigem Stehen wird sie unter Rühren zur Lösung des Monoazofarbstoffs zugegeben. Der Farbstoff scheidet sich rasch aus. Ausbeute 7,8 g. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man rotbraune Kristallnadeln vom Schmp. 181°. Die Verbrennungen sprechen für den Disazofarbstoff V.

0,1214 g Subst.: 18,96 ccm N (trocken) (16°, 731 mm)
0,1152 g Subst.: 0,3049 g CO_2, 0,0553 g H_2O

$C_{19}H_{16}ON_4$ (316,1) Ber. C 72,13 H 5,10 N 17,73
Gef. C 72,18 H 5,37 N 17,74.

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf 3-Methyl-4-(oxy-methyl)-phenol. VI.

Das Methylol wurde hergestellt aus m-Kresol und Formaldehyd. (Manasse B. 27, 2411 [1894]). Die Diazotierung geschieht unter denselben Bedingungen und mit denselben Mengen wie oben angegeben. Ausbeute 6,8 g. Die erhaltene Substanz wird mit wenig Alkohol angerührt und abgesaugt. Es bleibt ein brauner Farbstoff zurück, der aus Alkohol umkristallisiert den Schmp. von 157° besitzt, und identisch ist mit Bis-(benzol-azo)-m-kresol VIII.

0,1041 g Subst.: 16,24 ccm N (trocken) (18°, 736 mm)
$C_{19}H_{16}ON_4$ (316,1) Ber. N 17,73
Gef. N 17,72.

Die Literatur (B. 17, 367 [1884]) gibt den Schmp. von 149° an.

Zum Vergleich wurde der Disazofarbstoff aus m-Kresol und 2 Mol Phenyldiazoniumchlorid hergestellt. Er zeigte aus Alkohol umkristallisiert den Schmp. 156,5°. Der Mischschmelzpunkt zwischen beiden war 156—157°.

Aus dem alkoholischen Filtrat (s. o.) erhält man beim Einengen eine dunkelrote Substanz und nach mehrmaligem Umkristallisieren derselben aus Petroläther (S. P. 75—95°) gelbe Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 107°. Der Stickstoff-Bestimmung nach handelt es sich um Benzol-azo-m-kresol VII, das nach B. 17, 366 (1884) zum Vergleich aus m-Kresol hergestellt wurde, und mit unserer Substanz keine Mischschmelzpunktsdepression ergab.

0,1171 g Subst.: 13,66 ccm N (trocken) (18°, 736 mm)
$C_{13}H_{12}ON_2$ (212,1) Ber. N 13,21
Gef. N 13,25.

Einwirkung von 2 Mol Phenyldiazoniumchlorid auf 3-Methyl-4-(oxy-methyl)-phenol. VI.

Es wird genau so gearbeitet wie bei der Diazotierung von Farbstoff II. Nur werden statt der angegebenen 4,8 g Azofarbstoff 2,8 g Methylol verwendet. Die Ausbeute beträgt 6,4 g. Aus Alkohol umkristallisiert wird nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der oben hergestellte Disazofarbstoff VIII erhalten.

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf Thymyl-methyl-keton.

Die Diazotierung geschieht nach der für I angegebenen Methode. Nur werden statt der angegebenen 2,8 g Alkohol 3,8 g Keton verwendet. Ausbeute 2,6 g gelbrote Substanz. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man orangefarbige Kristalle vom Schmelzpunkt 106°. Die Verbrennung ergibt den Monoazofarbstoff.

0,1266 g Subst.: 11,01 ccm N (trocken) (22°, 724 mm)
$C_{18}H_{20}O_2N_2$ (296,1) Ber. N 9,46
Gef. N 9,57.

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf den Monoazofarbstoff von Thymyl-methyl-keton. IX.

Bei allen Diazotierungs-Versuchen wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Bei Zugabe der Diazoniumsalzlösung (0—5°) trat jedesmal heftige Stickstoffentwicklung ein.

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf Anilinomethyl-2-naphtol. X.

0,8 g Anilinomethyl-2-naphtol wurden angeteigt mit 10 ccm Alkohol (der Alkohol ist deshalb erforderlich, weil sich die Anilinoverbindung wohl in verdünnter Natronlauge bestimmter Konzentration löst, aber mit mehr Wasser wieder herauskommt) und dazu die Lösung von 0,9 g NaOH in 30 ccm Wasser gegeben. Von einer aus 0,9 g Anilin, 2,5 g HCl conc., 20 ccm Wasser einerseits und 0,7 g $NaNO_2$ und 7 ccm Wasser hergestellten Diazolösung andererseits, wird ein Drittel bei 0° unter Rühren zur alkalischen Lösung zugegeben. Dabei scheidet sich bei jedem Tropfen zugegebener Diazolösung der Farbstoff Phenyl-azo-2-naphtol mit den bekannten Eigenschaften aus.

Einwirkung von Paraldehyd auf β-Naphtol.

46 g β-Naphtol werden bei Raumtemperatur in 60 ccm Alkohol, dem ½ ccm conc. Schwefelsäure zugegeben war, gelöst, 25

ccm Paraldehyd zugegeben und stehen gelassen. Dabei beginnt nach 3 Tagen langsam die Kristallisation. Nach 6 Tagen wird abgesaugt und getrocknet. (Filtrat bleibt verschlossen weiter sich selbst überlassen). Ausbeute 4,5 g. Es liegt ein Gemisch von 2 verschiedenen Verbindungen vor, von denen die eine in warmem Alkohol sehr leicht, die andere sehr schwer löslich ist. Letztere stellt nach Verbrennung das Aethyliden-bis-2-naphtol dar und schmilzt bei 175°.

0,1166 g Subst.: 0,3605 g CO_2, 0,0625 g H_2O
$C_{22}H_{18}O_2$ (314) Ber. C 84,07 H 5,73,
Gef. C 84,33 H 5,99.

Die in warmem Alkohol leicht lösliche Verbindung wird durch Einengen der alkoholischen Lösung bis auf ganz wenige ccm erhalten und durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol gereinigt. Schmp. 193°.

0,1179 g Subst.: 0,3474 g CO_2, 0,0676 g H_2O
$C_{24}H_{22}O_3$ (358) Ber. C 80,45 H 6,19
Gef. C 80,36 H 6,41.

Aus dem vorher erwähnten Filtrat scheiden sich bei längerem Stehen weitere Mengen des Kristallgemisches aus.

Spaltung von Substanz XIII, bezw. XIV mit Phenyldiazoniumchlorid.

Zu einer Lösung von 3,6 g obiger Substanz (die vorher mit wenig Alkohol angeteigt war) in einer Lösung von 2,5 g NaOH in 20 ccm Wasser werden nachträglich nochmals 200 ccm Alkohol zugegeben. Unter Rühren und unterhalb 0° wird die Diazolösung hergestellt aus 0,9 g Anilin, 2,5 g HCl conc. und 12 ccm Wasser einerseits und 0,7 g $NaNO_2$ in 8 ccm Wasser andererseits zu der vorhergehenden zugegeben, wobei sich der Farbstoff sofort ausscheidet. Nach dem Isolieren und Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt er bei 134° und wurde als Phenyl-azo-2-naphtol charakterisiert.

Darstellung der Methylenverbindung XVII.

1,7 g feinst gepulvertes 2,6-Dimethylol-p-kresol IV werden mit einer Lösung von 0,5 g NaOH in 10 ccm Wasser auf dem sieden-

den Wasserbad im offenen Kölbchen 3 Std. erhitzt. Dann läßt man abkühlen, saugt von der ausgeschiedenen Natriumverbindung ab, löst sie in 20 ccm heißem Wasser, kühlt ab auf Handtemperatur, säuert mit verdünnter Salzsäure an und stellt in Eiswasser. Dann wird abgesaugt, getrocknet: 1,2 g Rohprodukt, das bei seiner Reinigung mit wenig warmem Benzol aufgeschwemmt und durch Zugabe von gerade genügender Menge Alkohol zur Lösung gebracht wird. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 153° ab.

0,1080 g Subst.: 0,2799 g CO_2, 0,0702 g H_2O
$C_{17}H_{20}O_2$ (288,1) Ber. C 70,81 H 6,99
Gef. C 70,68 H 7,27.

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf die Methylenverbindung XVII.

Die Diazotierung mit 2 Mol Phenyldiazoniumchlorid geschieht unter denselben Bedingungen wie bisher. Verwendete Mengen: 1 g Methylenverbindung mit 5 ccm Alkohol angerührt, 0,4 g NaOH in 30 ccm Wasser, 1,2 g Na_2CO_3 in 40 ccm Wasser. Diazoniumsalzlösung aus: 0,8 g Anilin, 10 ccm Wasser, 2 gr HCl conc. und 0,6 g $NaNO_2$ in 6 ccm Wasser. Das Umkristallisieren geschieht folgendermaßen: Die Substanz wird in genügend heißem Dioxan gelöst und mit der zweifachen Menge heißem Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff XVIII in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 175° ab.

0,1063 g Subst.: 12,25 ccm N (trocken) (24°, 737 mm)
0,1103 g Subst.: 0,3022 g CO_2, 0,0567 g H_2O.
$C_{27}H_{24}O_2N_4$ (436,1) Ber. C 74,30 H 5,54 N 12,85
Gef. C 74,72 H 5,75 N 12,85.

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf 4-Oxyuvitinaldehyd. XIX.

Bei mehrmaligen Versuchen zur Diazotierung des Dialdehyds (hergestellt aus 2,6-Dimethylol-p-kresol, B. 42, 2547 (1909) nach der oben angegebenen Vorschrift unter Zusatz von Alkohol (damit der Aldehyd in Lösung bleibt), mit Na_2CO_3 oder NaOH, wurde stets neben unbrauchbarer Schmiere der Dialdehyd zurückerhalten.

Dianil des 4Oyuvitinaldehyds XIX.

3,3 g des Dialdehyds werden gelöst in 15 ccm heißem, absolutem Alkohol und dazu die Lösung von 4 g Anilin in 5 ccm absolutem Alkohol gegeben, wobei die braune Lösung sich tiefrot färbt. Nach 10 Min. langem Erhitzen läßt man erkalten, wobei sich zunächst ein Oel ausscheidet, das schließlich zu einem festen Kuchen erstarrt. Einmal aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 5,4 g. Zur Analyse aus Ligroin (S.P. 75—95°) hellgelbe Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 118°.

0,1234 g Subst.: 9,5 ccm N (trocken) (16°, 740 mm)
$C_{21}H_{18}ON_2$ (314,1) Ber. N 8,92
Gef. N 8,85.

Darstellung von 2-Oxy-naphtaldehyd-1.

Abgeänderte Vorschrift. R. Fosse B. 25,373 (1901).

80 g β-Naphtol, 160 g NaOH, 330 g Wasser und 240 g Alkohol werden auf 65—70° erwärmt und unter Rühren tropfenweise mit 79 g Chloroform versetzt. Nach etwa 1 Std. scheidet sich das Natriumsalz des Aldehyds ab. Dieses wird abgesaugt, in einem Scheidetrichter mit Wasser übergossen, mit Aether überschichtet und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Der Aether wird bei Raumtemperatur im Vacuum verdampft und der Rückstand mehrmals aus Alkohol mit Carboraffin umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 84°. Nach dem Absaugen wird nochmals 80 g NaOH und 80 g Chloroform zugefügt, erhitzt und gerührt. Man erhält so den restlichen Aldehyd.

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf 2-Oxy-naphtaldehyd-1.

Zu einer 40° warmen Lösung von 1,7 g Oxy-naphtaldehyd in 25 ccm Alkohol wird bei Raumtemperatur die Lösung von 0,5 g NaOH in 50 ccm Wasser und die Lösung von 1,3 g calc. Soda in 25 ccm Wasser zugegeben. Dazu kommt unter Rühren und unterhalb 0° die aus 0,9 g Anilin, 2,5 g conc. Salzsäure, 10 ccm Wasser und aus 0,7 g $NaNO_2$ in 8 ccm Wasser hergestellte Diazoniumsalzlösung. Nach 2stündigem Stehen im Eisschrank wird abgesaugt und der Farbstoff getrocknet. Ausbeute 2,3 g. Nach

2maligem Umkristallisieren aus Alkohol mit Tierkohle rote Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 134°, die das Phenylazo-2-naphtol darstellen. XXI.

Anil des 2-Oxy-naphtaldehyds-1. XX.

Unter Abänderung der Vorschrift von Gattermann (B. 32, 284). 3,5 g des Oxy-naphtaldehyds werden in 15 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst, dazu 1,5 g Anilin in 5 ccm heißem Alkohol gegeben und auf dem Wasserbad 30 Min. erhitzt, wobei man gleichzeitig dafür sorgt, daß die Hälfte des Alkohols verdampft. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem dicken, gelben Brei. Abgesaugt und getrocknet 4,3 g. Zur Analyse wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert und dabei derbe, orangegelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 99,5° erhalten.

0,1229 g Subst.: 6,20 ccm N (trocken) (16,5°, 740 mm)
$C_{17}H_{13}ON$ (247,1) Ber. N 5,66
Gef. N 5,80.

Nachtrag.

Einwirkung von Formaldehyd auf β-Oxy-naphtoesäure-o-toluidid. (Naphtol-AS Derivat). I.

Ein Mol Naphtol-AS Derivat wird mit etwas mehr wie 1 Mol NaOH (0,42 g in 5 ccm Wasser) angeteigt und dann schwach erwärmt, bis es gelöst ist. Hierauf unter konstanthalten der Temperatur 1 Mol 40%ige Formaldehydlösung langsam zugegeben, worauf nach ungefähr einer Stunde die Lösung zu einem kristallinen Brei erstarrt, der abgesaugt und auf Ton abgepreßt wird. Die noch feuchte Natriumverbindung wird mit etwas Alkohol und verdünnter Natronlauge angeteigt, in Wasser gelöst, filtriert und unter Umrühren durch Zugabe von 2n Salzsäure das Methylol II ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man hellgelbe Kristalle, die bei 149° unter Zersetzung schmelzen.

0,1083 g Subst.: 0,2953 g CO_2, 0,0560 g H_2O,
$C_{19}H_{17}O_3N$ (307) Ber. C 74,24 H 5,57,
Gef. C 74,36 H 5,78.

Veresterung des Methylols mit Salzsäure. III.

4 g feinst gepulvertes Methylol werden suspendiert in 40 ccm mäßig warmem Aceton (Wasserbad). Dazu werden unter Umschütteln 8 ccm conc. Salzsäure gegeben, wobei die Substanz in Lösung geht. Nach 1 Std. wird ein Drittel des Acetons im Vacuum (Saugflasche in 30° warmem Wasser) abdestilliert. Aus der abgekühlten Lösung scheiden sich gelbe Kristalle aus. Das Umkristallisieren aus trockenem Aceton ist nicht so einfach, daher Umfällen der Substanz nach folgender Vorschrift:

11,2 g Chlorid werden gelöst in 112 ccm Aceton und mit 22,4 ccm conc. Salzsäure versetzt. Nach 1 Std. wird bei Zimmertemperatur das Aceton im Vacuum abgesaugt, bis die Kristalle sich abscheiden. Schmelzpunkt 158,5°.

0,1142 g Subst.: 0,2948 g CO_2, 0,0546 g H_2O,
0,1133 g Subst.: 0,0504 g AgCl,

$C_{19}H_{16}O_2NCl$ (325,5) Ber. C 70,04 H 4,91 Cl 10,90,
Gef. C 70,40 H 5,34 Cl 11,00.

Umsetzung des Chlorids mit β-Naphtylamin. IV.

Man läßt 1 g Chlorid und 0,9 g β-Naphtylamin in 30 ccm Aceton über Nacht stehen. Es scheiden sich gelbe Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Dioxan den Schmelzpunkt 217° zeigen. Man erhält so das salzsaure secundäre Amin mit 1 Mol Kristalldioxan:

0,1435 g Subst.: 0,0355 g AgCl
0.1195 g Subst.: 5,5 ccm N (21°, 723 mm)

$C_{33}H_{33}O_4N_2Cl$ (556,7) Ber. Cl 6,37 N 5,02,
Gef. Cl 6,12 N 5,26.

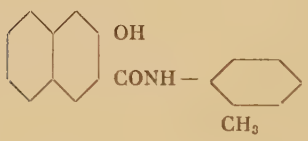
Darstellung der freien Base: 2 g des salzsauren Salzes werden in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst, wobei KCl ausfällt. Die Lösung wird nun mit Chloroform versetzt und mit Essigsäure neutralisiert. Die Chloroformlösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum eingeengt. Es scheiden sich gelbe Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform und nach 8stündigem Trocknen im Vacuum bei 96° (Kristallchloroform) den Schmelzpunkt von 188° zeigen.

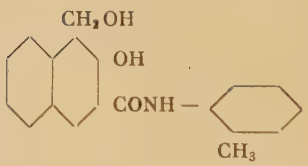
0,1085 g Subst.: 0,3200 g CO_2, 0,0550 g H_2O
$C_{29}H_{24}O_2N_2$ (432) Ber. C 80,56 H 5,55,
Gef. C 80,51 H 5,67.

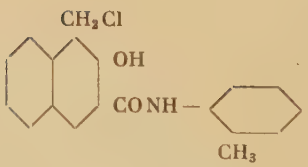
Darstellung der Methylenverbindung V.

Durch längeres Erhitzen des Methylols in Pyridin. Gelbe Kristalle aus Dioxan vom Schmelzpunkt 225°.

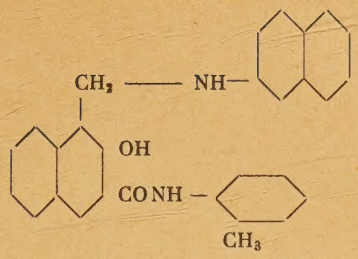
0,1057 g Subst.: 0,3048 g CO_2, 0,0492 g H_2O
$C_{87}H_{30}O_4N_2$ (566) Ber. C 78,44 H 5,30,
Gef. C 78,64 H 5,20.

I 

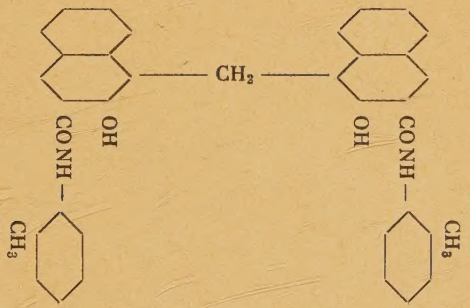
II 

III 

IV



V



Lebenslauf.

Geboren am 10. September 1914 in Böffingen OA. Freudenstadt als Sohn des Ingenieurs und Betriebsleiters Arthur Zipplies. Von 1920—1923 besuchte ich die Volksschule in Böffingen und Freudenstadt, dann bis 1926 die Oberrealschule in Freudenstadt und legte im Frühjahr 1932 die Reifeprüfung an der Oberrealschule Reutlingen ab. Nach ½jähriger Praxis im Elektrizitätswerk und Eisengießerei in Reutlingen begann ich im Winter 1932/33 das Studium der Chemie an der Universität Tübingen. Im Wintersemester 1934/35 legte ich das 1., im Sommersemester 1936 das 2. Verbands-Examen ab und befaßte mich seither, unter Anleitung von Herrn Professor Dr. P. W. Neber, mit der vorliegenden Arbeit.

Fritz Zipplies.